

鉄のK吸収スペクトルの二次構造と一次元週期場における電子状態の研究

著者	渡辺 宏
号	124
発行年	1967
URL	http://hdl.handle.net/10097/23253

氏 名・(本籍)	わた 渡	なべ 辺	ひろし 宏
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	理 博 第	1 2 4 号	
学位授与年月日	昭和 4 2 年 3 月 2 4 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科		
	(博士課程) 物理学専攻		
学位 論 文 題 目	鉄の K 吸収 スペクトルの二次構造と一次元		
	週期場における電子状態の研究		
論文 審 査 委 員	(主査) 教 授 林	威	教 授 清 野 節 男 教 授 広 根 徳太郎 教 授 袋 井 忠 夫 教 授 上 田 正 康

論 文 目 次

- 第一節 本研究の目的
- 第二節 鉄の K 吸収 スペクトルの二次構造
- 第三節 鋸歯型週期場
- 第四節 矩形型週期場
- 第五節 複雑な形の欠陥を持つ場合
- 第六節 欠陥が位置エネルギー極小のところにある場合と極大のところにある場合
- 第七節 厳密解と自由電子近似解の比較
- 第八節 週期電位の第 1 フーリエ係数が 0 なる場合
- 第九節 離散状態の波動関数の対称性
- 第十節 結 論

論文内容要旨

第一節 本研究の目的

X線吸収スペクトルは固体内電子状態を研究する手段として以前から多くの研究がなされている。特に吸収スペクトルの二次構造を説明することは固体電子論の立場から極めて大切な問題であるにも拘らず未だ定説が樹立されていない現状である。^{1), 2)} 本論文第二節は金属鉄, FeNi_3 , 硫化鉄に含まれるFeのK吸収スペクトルの二次構造を実験的に研究するものである。且つ二次構造の吸収極大を準定常状態の考え³⁾によって説明を試みる。第三～六節においては一次元週期場の一箇所に欠陥のある場合のシュレーンゲン方程式を厳密に解いて電子状態を求め、エネルギー固有値と波動関数について考察を行う。これは準定常状態とBraggの条件との関連、及びその根拠を明らかにしようと努めるものである。第七、八節では自由電子近似の近似度を考察する。第九節では波動関数の対称性を考察する。以上を通じてK吸収スペクトルの二次構造の発生機構を明らかにするのがこの研究の目的である。

第二節 鉄のK吸収スペクトルの二次構造

金属鉄, FeNi_3 及び硫化鉄に含まれるFeのK吸収スペクトルを水晶を用いたJohansson型曲撓結晶分光器で撮影し、測定した。X線管はイオンX線管を使用した。結晶面の半径は50 cmで金属の枠より半径25 cmに曲げた。従ってローランド円の半径は25 cmである。水晶のm面を用い、平均の分散は2.35 XU/mm (10eV/mm) である。基準線として $\text{NiK}\alpha_1, \alpha_2$ 及び $\text{FeK}\beta_1, \beta_2$ を用いた。

(1) 金属鉄

鉄のK吸収スペクトルはCoster-Veldkamp⁴⁾が測定したが分解能は余り高くなかった。Aoyama-Fukuroi⁵⁾は鉄の二段の吸収端構造を測定した。Beeman-Friedman⁶⁾は二段の吸収端構造を測定したが三段目は不明瞭である。本実験においては厚さ8 μ にロールした鉄の薄膜を試料に用いて明瞭な三段の吸収端構造を得ることが出来た。それとともに短波長側の二次構造を調べた。吸収極大のエネルギーを鉄の結晶の準定常状態のエネルギーと比較すると良く対応している。

-
- 1) L. G. Parratt, Rev. Mod. Phys. **31**, 616 (1959).
 - 2) L. V. Azaroff, Rev. Mod. Phys. **35**, 1012 (1963).
 - 3) T. Hayasi, Sci. Rep. Tohoku Univ. (1) **44**, 87 (1960).
 - 4) D. Coster and J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **74**, 191 (1932).
 - 5) S. Aoyama and T. Fukuroi, Sci. Rep. Tohoku Univ. (1) **28**, 410 (1939).
 - 6) W. W. Beeman and H. Friedman, Phys. Rev. **56**, 392 (1939).

(2) FeNi_3

試料は 650°C で10時間 anneal したものを厚さ 12μ にロールした薄膜を用いた。吸収端は三段である。 FeNi_3 は面心立方格子で格子定数は金属ニッケルの格子定数と殆んど同じである。金属ニッケルの吸収スペクトルと比較すると二次構造は良く似ている。吸収極大のエネルギーは準定常状態のエネルギーと良く合っている。

(3) 硫化鉄

試料は粉末を薄い紙に付着させたものと、研磨して薄い単結晶にしたものを用いたが二次構造には差がなかった。吸収端の二段の構造ははっきり現われ、三段目に一つ又は二つの構造が認められる。Bragg⁷⁾ の著書に硫化鉄における結晶構造因子の大なる反射が主な三方向について示されている。他方硫化鉄のX線粉末写真から強度の大きな面が (311) , (200) 等であることがわかっている。これ等の反射による電子の準定常状態を計算した。二次構造の吸収極大とかなり良い対応のあることがわかった。但し吸収端付近の構造についてはもっと詳しい分光が必要である。

(4) 金属鉄のK吸収端付近の $\text{FeK}\beta$ 発輝線

金属鉄のK吸収端の構造と、 $\text{K}\beta_5$ 及びその短波長側の衛線を同じ乾板上に撮影した。写真の下半分に吸収をとり上半分に $\text{K}\beta_5$, $\text{K}\beta'''$, $\text{K}\beta^{\text{IV}}$ を撮った。発輝スペクトルは短波長側にゆるやかにのびており吸収極大Cのあたりまでのびる。その中に更に構造があるように見えるが波長を決定することは出来ない。 $\text{K}\beta'''$ と $\text{K}\beta^{\text{IV}}$ を説明する為に二電子遷移を仮定した。 $\text{K}\beta'''$ と $\text{K}\beta_5$ 及び $\text{K}\beta^{\text{IV}}$ と $\text{K}\beta_5$ の間の光子エネルギー差を求め、他方金属鉄のK吸収の吸収極大AとB及びAとCの間のエネルギー差を求めると両者が良く一致する。従って衛線 $\text{K}\beta'''$ と $\text{K}\beta^{\text{IV}}$ は $\text{K}\beta_5$ の電子遷移と同時に準定常状態間に他の電子の遷移が起り一つの光量子を発揮するものとして説明出来る。

第三節 鋸齒型週期場

一次元鋸齒型週期場において一箇所に欠陥がある場合のシュレーディンガー方程式を厳密に解いて電子状態のエネルギー固有値と波動函数を求め数値例を示した。エネルギー固有値は連続固有値と離散固有値とからなる。連続固有値は週期場に欠陥のない時に得られる謂ゆる許容帯と同じである。その波動函数は到るところ有限で減衰を示さない。離散固有値は謂ゆる禁止帯の中に存在する。各々の禁止帯に一つずつ現われ、そのエネルギー固有値は Bragg の式で近似出来ることがわかった。波動函数は偶函数か奇函数であり、減衰して電子が欠陥の近傍に局在していることを示す。この結果を矩形型の場合⁸⁾と比較すると殆んど同じであることがわかった。

7) W. L. Bragg, "The Crystalline State" Bell and Sons, London (1949).

8) T. Hayasi and S. Okada, Sci. Rep. Tohoku Univ. (I) 37, 331 (1953)

第四節 矩形型週期場

矩形型週期場において位置エネルギー極大の区間と極小の区間の幅が異なり且つ一箇所に深い欠陥のある場合につき離散状態のエネルギーと波動函数を求め数値例を示した。各禁止帯に一つの離散固有値が存在し、波動函数はエネルギーの低い方から順に偶, 奇, 奇, 奇, 偶, 偶, 偶の対称を有する。Hayasi-Sagawa⁹⁾の示した数値例によると離散状態の波動函数はエネルギーの低い方から偶, 奇, 奇, 偶, 偶, 奇, 奇の称を示しており、本研究の結果と差がある。

第五節 複雑な形の欠陥を持つ場合

矩形型週期場の一箇所に複雑な幅の広い欠陥のある場合の離散状態を求め数値例を示した。最も低い禁止帯には4つの離散状態、第2の禁止帯には3つ、第3禁止帯には2つ、第4禁止帯には1つの離散状態が現われる。

第六節 欠陥が位置エネルギー極小のところにある場合と極大のところにある場合

矩形型週期場において同じ大きさの欠陥が位置エネルギー極小のところにある場合(I)と極大のところにある場合(II)との電子状態を数値例で比較した。最小エネルギーの離散状態の波動函数はともに偶函数であるがその概形は異なっている。第2離散状態はIの場合奇函数であるが、IIでは偶函数である。IIの場合の波動函数の減衰はIの場合より大きい。

第七節 厳密解と自由電子近似解の比較

一次元週期場の許容帯と禁止帯について自由電子近似解を厳密解と比較した。第一近似を用いると、週期電位をフーリエ級数に展開した時の第 n フーリエ係数が0になる場合には第 n 禁止帯が存在しない。週期電位の振幅程度のエネルギーでは近似は不十分である。二次近似を考慮すると厳密解に近づくが低いエネルギーでは不十分な場合がある。週期電位の振幅と週期の二乗の積が大なる場合には良い結果を与えない。

第八節 週期電位の第1フーリエ係数が0なる場合

第七節で示した週期場は $2n$ 番目或は $4n$ 番目のフーリエ係数が0となり、奇数番目のフーリエ係数は0となる。第1フーリエ係数が0になる一次元週期場の例を与えて自由電子近似解を求めた。第一近似で第1禁止帯は現われない。厳密解により求めると第1禁止帯は存在する。第2禁止帯で近似解は良く合う。

9) T. Hayasi and T. Sagawa, Sci. Rep. Tohoku Univ. (D37, 339 (1953)).

第九節 離散状態の波動函数の対称性

欠陥ある一次元週期場の離散状態を Fe の K 吸収スペクトルの二次構造と関連させて考察した。三次元週期電位を直交する三方向の和として考える。Fe の格子定数と週期電位のフーリエ係数を考慮して一方向の電位場を仮定し、離散状態を求めた。Bragg の式で求めたエネルギーは高いエネルギーの離散固有値で良く合う。最小エネルギー及び第 2 の離散固有値では約 4 eV の差がある。離散状態の波動函数の対称性を平面波として群論により求めた。各々のエネルギー固有値に p 状態が存在し得る。

第十節 結 論

本研究で得られた結果は次の如くまとめられる。

測定された金属鉄, FeNi_3 , 硫化鉄に含まれる Fe の K 吸収スペクトルの二次構造については

1. 金属鉄, FeNi_3 の主吸収端は三段の構造を示す。硫化鉄においては三段目に更に構造が認められる。
2. K 吸収スペクトルの二次構造は結晶構造によって異なる。体心立方格子の Fe と面心立方格子 FeNi_3 の Fe とでは異なる二次構造を示す。吸収極大のエネルギー間隔は離散固有値状態のエネルギー系列で近似される。
3. $\text{FeK}\beta_5$ の短波長側衛線 $\text{K}\beta'''$, $\text{K}\beta^{\text{IV}}$ は二電子遷移で説明することが出来る。即ち, $\text{K}\beta_5$ の遷移と離散状態間の同時遷移により発輝されるものと考えられる。

欠陥ある一次元週期場の電子状態については

4. 電子状態のエネルギー固有値は許容帯と禁止帯の中の離散固有値とからなる。離散固有値は Bragg の式でかなり良く近似される。最小エネルギーの離散固有値と第 2 離散固有値は Bragg の式からはずれる。
5. 波動函数の対称性については三次元的考察が必要と思われる。体心立方格子における電子状態の波動函数の対称性を自由電子近似で考慮するとどの離散固有値に対しても p 状態が現われ実験の結果に対応する。

自由電子近似の近似度についての考察からわかったことは

6. 自由電子一次近似は週期電位の振幅程度のエネルギーに対しては不十分である。二次近似でも不十分な場合がある。週期の二乗と振幅の積の大なる週期場に対して自由電子近似を適用する時には注意を要する。
7. 週期電位のフーリエ級数の第 n フーリエ係数が 0 の時、一次近似で禁止帯を与えないが厳密解では存在する。

論文審査結果の要旨

本論文の目的 固体のx線K吸収スペクトルの二次構造が精密に測定されるに従い種々の説明がなされた。その構造は光電子の電子波が結晶の網平面によるブラッグ反射と関連をもつことが想像されるに到った。

本研究では鉄、合金 FeNi_3 、硫化鉄の鉄のK吸収スペクトルの二次構造を高い分解能を以て撮影し、先づ二次構造が結晶型体心立方と面心立方と FeS_2 構造に依存することを測定した。次に光電子波が結晶の網面でブラッグ反射を受ける電子のエネルギーの系列を計算し、之と二次構造の吸収極大の光子エネルギーの系列とを比較し、両者の間に対応が近似的に成立つことを確かめる。これは近似的対応で完全な一致ではない。この事を明確にするために一次元週期場の一つの胞に電位の欠陥ある場合の電子状態を研究し、その離散固有値を求め、それがブラッグ反射の電子エネルギー系列との差を模型につき調べ、尚その状態の波動函数の対称性についても考察する。得られた結果としては次の様である。

鉄、合金 FeNi_3 及び硫化鉄の鉄のK吸収スペクトルを曲撓結晶真空分光器で撮影し、高分解能のスペクトルを測定した結果次の新しい知見を得た。

1. 鉄及び合金 FeNi_3 の鉄のK吸収端は三段階であり、硫化鉄の鉄のK吸収端は三段階の上に更に構造がある。
2. K吸収スペクトルの二次構造は鉄の体心立方、合金 FeNi_3 の面心立方、硫化鉄の結晶の差異により各異ることを示した。
3. 鉄の $K\beta_5$ の衛線 $K\beta'''$ 、 β^{IV} はK吸収端の短波長に見出されるがそれらと吸収スペクトルとの関係を測定した。 $K\beta_5$ と衛線との光子エネルギーの差は吸収極大の間のエネルギー差であることを見出した。

以上の三点はこの実験で得た新知見である。

二次構造の吸収極大の光子エネルギー系列の説明のため欠陥ある週期場に於ける電子状態を考察した。そのために模型一次元週期電位場の一つの胞は電位の欠陥ある場合につき、シュレディンガー方程式を解きその固有値と波動函数の対称を考察した。その結果

4. 各の禁止帯に現われる離散固有値の電子状態のエネルギーは原子網面による電子波のブラッグ反射の式から求める電子エネルギーに近い値であることを確かめた。従って二次構造の吸収極大の光子エネルギーがこの離散固有値であると推定される。
5. 固体電子論の自由電子近似法を模型一次元週期電位場に適用し、その一次近似、二次近似と厳密解と比較して自由電子近似法の精密を検討した。その結果週期場の振幅程度のエネルギー固有値に対しては二次近似でも不十分な場合があることを見出した。
6. 離散固有値の電子状態の波動函数の対称性を模型一次元週期場について考察した。鉄の体心立方格子につき自由電子近似の既約表現の波動函数の対称性を各の離散固有値につき求めた。その

結果，各離散固有値に p 対称の波動関数があって K 一吸収極大に対応をつけることができることが確かめられた。

以上の知見は x 線スペクトルの実験的研究に対して貢献するものである。
よって，渡辺宏提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。